

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

До друку дозволяю.

В світ дозволяю

Ректор НТУ"ХПІ"

Ректор НТУ"ХПІ"

проф. Товажнянський Л.Л.

проф. Товажнянський Л.Л.

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
ДО ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ
З КУРСУ "ЕЛЕКТРОСИНТЕЗ"

Харків 2001

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
ДО ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ
З КУРСУ “ЕЛЕКТРОСИНТЕЗ”

для студентів спеціальності 7.091603 "Технічна
електрохімія" денної та заочної форм навчання

Затверджено

редакційно-видавничою

радою університету

протокол № , від .

Харків НТУ "ХПІ" 2001

Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з курсу
“Електросинтез” для студентів спеціальності 7.091603 "Технічна електрохімія"
денної та заочної форм навчання /Укл. Л.В.Ляшок, Т.Ф.Байкова, та ін.: –
Харків: НТУ "ХПІ", 2001. - 28с.

Укладачі: Л.В.Ляшок

Т.В.Орехова

Т.Ф.Байкова

О.В.Трохман

Рецензент: Г.Г.Тульский

Кафедра технічної електрохімії

Навчальне видання

Методичні вказівки

до виконання лабораторних робіт з курсу "Електросинтез" для студентів
спеціальності 7.091603 "Технічна електрохімія" денної та заочної форм
навчання

Укладачі: **Ляшок** Лариса Василівна
Орехова Тетяна Василівна
Байкова Тетяна Федорівна
Трохман Олег Володимирович

Відповідальний за випуск
Роботу рекомендував до видання
Редактор
Комп'ютерне верстання

Б.І.Байрачний
Ю.В.Бірюков
В.М.Баранов
О.В.Трохман

Свідоцтво про реєстрацію ДК №116 від 15.07.2000

План 2001 р.

Підписано до друку . Формат 60x84 1/16. Папір друк №2.

Друк – різнографія. Гарнітура Times New Roman. Ум.друк.арк. 3,0.

Обл.-вид.арк. 3,2.Тираж 100 прим. Зам. № 15. Ціна-договорна.

Видавничий центр НТУ "ХП", 61002, м.Харків, вул. Фрунзе, 21

Друкарня НТУ "ХП", 61002, м.Харків, вул. Фрунзе, 21

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 2. “Електрохімічний синтез поліаніліну та вироблення електроду акумулятора на його основі”.

Мета роботи: Знайомство з методами електрохімічної полімеризації органічних електропровідних речовин на прикладі поліаніліну, виготовлення поліанілінового електроду для хімічного джерела струму, що перезаряджається, іспитів акумулятору.

ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПОЛОЖЕННЯ

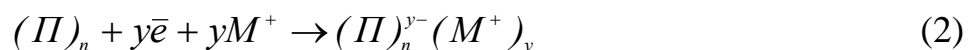
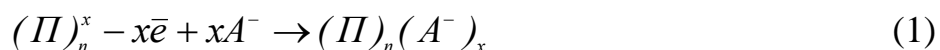
Полімерні речовини, що володіють електричною провідністю звичайно підрозділяють на види з іонної, напівпровідникової і металевої (або електронної) провідністю. Причому, серед останніх розрізняють матеріали з електропровідними наповнювачами (типу металевих або графітних часток у непровідній полімерній матриці) і з власною провідністю за рахунок особливостей молекулярного ланцюга. Полімери з власною електронною провідністю володіють такими унікальними властивостями, як здатність багаторазово оборотна переводитися з електропровідного у електроізоляційний стан, при цьому оборотно змінюючи свій колір, а також накопичувати і зберігати заряд.

Серед органічних полімерних електропровідних речовин (ОПЕР) найбільш відомі поліацетилен, поліфенілен, політіюфен, поліпіррол і поліанілін (ПАН). Їхні унікальні властивості використовують при створенні електрохімічних сенсорів, дисплеїв, хімічних джерел струму (ХДС).

Для ОПЕР існує три основних шляхи перетворення їх у електроактивний матеріал:

1) хімічне легування окислювачами (р-легування) або відновниками (n-легування);

2) електрохімічне утворення полімерних провідників з непровідних полімерів, що наводяться наступними реакціями:

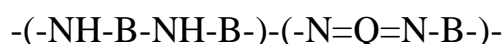


де: $(P)_n$ - полімер із системою сполучених зв'язків; n - ступінь полімеризації; A^- - аніони ClO_4^- , BF_4^- , AsF_6^- та ін.; M^+ - катіони Li^+ , Na^+ , K^+ , $N(Alk)_4^+$;

3) електрохімічна полімеризація (метод особливо перспективний, коли вимагаються тонкі електроди визначеної товщини і структури).

У даній роботі вивчення властивостей ОПЕР проводиться на прикладі поліаніліну.

У загальному випадку поліанілін (ПАН) можна класифікувати як поліпарафеніленамінімін А:



де: $(-NH-B-NH-)$ - фенілендіаміні фрагменти; $(-N=Q=N-)$ - хінондііміні фрагменти.

Завдяки наявності основних амініх і імініх атомів азоту полімер взаємодіє з протонними кислотами, даючи солі ПАН. Протонірування, депротонірування й окислювання-відновлення не змінюють кістяка ПАН і є, у принципі, оборотними. За назвою ПАН може поєднуватися сімейство сполук з однаковою будівлею, але різним окисним станом, наприклад:

1. $-B-NH-B-NH-B-NH_2-$ - лейкоемеральдин (ЛЕ) - основа;
2. $-B-N=Q=N-B-NH-B-NH-$ - емеральдин (Е) - основа;
3. $-B-NH=Q=NH-B-NH-B-NH-$ - протонований Е - сіль;
4. $-B-N=Q=N-B-N=Q=N-$ - перниграницин (ПНА) - основа;

ПАН відноситься до електронпровідних полімерів із системою сполучених подвійних зв'язків. Реакції окислювання (або відновлення)

таких полімерів оборотні і протікають як під впливом хімічних реагентів, так і електрохімічним шляхом.

При зануренні в розчин електроліту ПАн може оборотно змінювати свій редокс-стан у залежності від потенціалу поляризації. У водному електроліті електроактивність ПАн виявляється тільки у кислому середовищі. Те ж спостерігається й в органічних розчинниках.

Електрохімічні перетворення ПАн супроводжуються змінами його електропровідності, але високопровідними є лише проміжні редокс-стани протонірованого ПАн - солі емеральдину (до $120 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Тому окислювання і відновлення речовин з розчину на ПАн-електроді вдаються, тільки коли ці реакції протікають в області потенціалів електроактивності полімеру. Таким чином, ПАн можна назвати "хімічним діодом".

Реакції, що зв'язані з інжектуванням заряду і які приводять до росту електропровідності полісполучених полімерів називають допіруванням (легуванням). Високий ступінь легування (близько 50%) характеризує окислюваний стан ПАн.

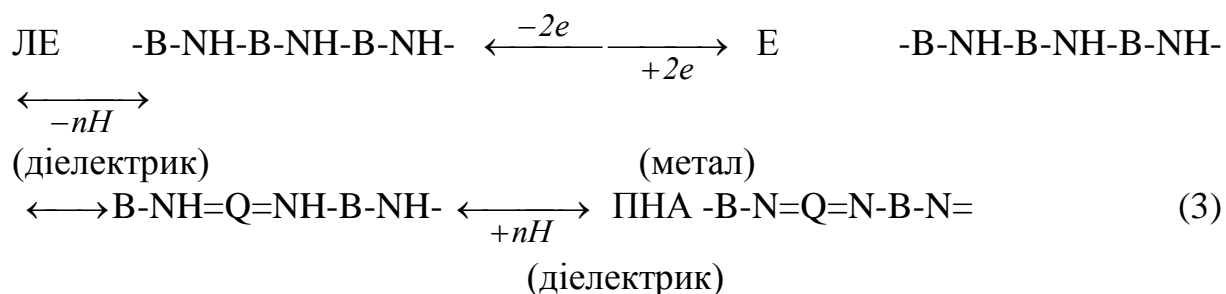
Механізм зміни електропровідності ПАн при окислюванні від ЛЕ до ПНА можна представити так:

1) відібрання електронів від діамагнітного ЛЕ приводить до утворення на полімерному ланцюзі незалежних парамагнітних провідних ділянок;

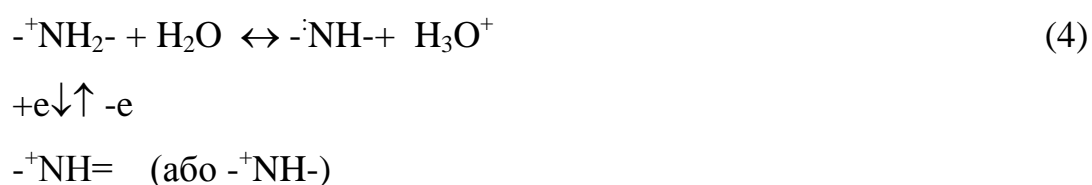
2) при подальшому окислюванні ПАн у міру наближення до солі емеральдину з провідних ділянок формується об'ємна ґрата (зона), у якій заряд переноситься електронами, тобто реалізується металева провідність;

3) при зсуві потенціалу далі області окислювання емеральдину провідна зона збіднюється електронами, розпадається і, наприкінці, утворюється діамагнітний ПНА.

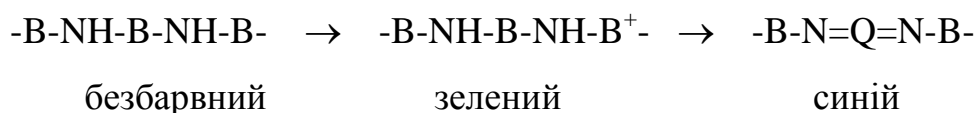
При відновленні ПАн від ПНА до ЛЕ описані зміни повторюються з деяким гістерезисом.



ПАН у вигляді солі досить гідрофілен, а зміст води в полімері сильно впливає на його електропровідність. Електропровідність сухої солі емеральдину у вологій атмосфері підвищується на 1- 2 порядки. Це пояснюють швидким обміном протонами між полімером і водою. Вода забезпечує таке протонірування атомів азоту в полімері, що перенесення електрона між амініми і імініми фрагментами на різних ланцюжках не вимагає одночасного **переносу** протона, і тому полегшено:



ПАН електрохромний матеріал: у залежності від окисного стану в нього змінюється електронний спектр і, відповідно, - колір. У відновленому стані ПАН безбарвний, у проміжному - має зелений колір, а в гранично окисленому - синій. Це відповідає переходу від заміщених фенілендіамінів до їх катіон- радикалів (солям Вюрстера) і далі -до хінондіімінів:



Звичайно, ПАН одержують на аноді з водного розчину аніліну і кислоти, тому що в цьому середовищі полімер є основним продуктом реакції. Окислювання починається при 0.45 - 0.65 В (отн. н.к.е.).

Синтез ПАН має автокаталітичний характер: збільшення інтенсивності окисного процесу прямо пропорційно кількості електрики,

що пройшла з початку електролізу, тобто кількості продуктів, що утворилися.

Електрохімічний синтез ПАН здійснюють потенціостатичним, гальваностатичним і циклічним методами. Від режиму синтезу залежить наступна стійкість ПАН до деградації. При деградації (деструкції) відбувається необоротне доокислення ПАН з утворенням крім нерозчинної форми, також, розчинних речовин (наприклад, пара-бензохінону), причому, цей процес йде одночасно по всій товщині плівки.

Плівки ПАН, осаджені циклічним методом, мають найкращу адгезію до електроду, оптичними властивостями. При цьому більш однорідна плівка з відтвореними характеристиками виходить при зменшенні швидкості розгорнення потенціалу. Поліпшенню якості плівки також сприяє зниження концентрації аніліну в розчині. Однак, реалізація цих вимог дуже сильно сповільнює швидкість синтезу. Для одержання товстої плівки ПАН таким методом процес треба вести багато годин.

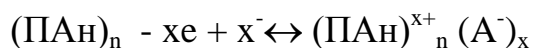
Потенціостатичний метод часто застосовують для одержання тонких плівок ПАН при дослідженні його властивостей. Але при синтезі товстих плівок він має ті ж недоліки, що і циклічний метод, уступаючи останньому по якості продукту.

Досить швидко (за 20...60 хв.) можна збільшити товстий шар ПАН на підложці в гальваностатичному режимі. Але при цьому погіршується адгезія осаду до основи, його електроактивність, підсилюється деградація полімеру. Підвищити однорідність і циклюємість гальваностатично синтезованої плівки ПАН можна тільки при низьких густинах струму, але це сповільнює швидкість процесу.

Аналіз відомих властивостей ПАН показує, що він, завдяки таким властивостям як хімічна стабільність, оборотність редокс-станів, допинування, можливість одержання у вигляді плівки і порошку, є

перспективним матеріалом для створення катодів вторинних ХДС різних конструкцій.

Застосування ПАН як катодного матеріалу ХДС засновується на ідеї використання реакції



і реалізації на цій основі системи



де М - електрод, оборотний по іонах M^+ .

Загальноприйняті характеристики електродних матеріалів, такі як ємність електроду, здатність до циклюємості, збереження заряду сильно залежать від природи полімеру, способу його одержання, морфології, чистоти, і особливо, від ступеня легування.

У табл.1 показані порівняльні питомі характеристики деяких катодних полімерних матеріалів.

Таблиця 1. Питомі характеристики полімерів

<i>Характеристика</i>	<i>Поліанілін</i>	<i>Поліпірол</i>
Рівень легування	0,5	0,3
Середня напруга розряду, В	3,4	3,2
Вагова ємність, ма · г	100	95
Об'ємна ємність, ма · /см ²	130	120

У табл. 2 показані порівняльні характеристики прогнозованих полімерних акумуляторних систем і існуючих, широко застосовуваних акумуляторів.

Таблиця 2 Порівняльні характеристики акумуляторів

<i>Система</i>	<i>Напруга, В</i>		<i>Струм розряду, мА/см²</i>
	<i>заряд</i>	<i>розряд</i>	
Li/ПАН	4,0	2,5	1
Свинцевий акумулятор.	2,4	1,7	100
Нікель-кадм. акумулятор.	1,4	1,2	100

Li/ПАН	300	60	1000
Свинцевий акумулятор.	167	30	300
Нікель-кадм. акумулятор.	209	25	300

ХДС, у яких використовується ПАН, можна класифікувати такими способами:

1. По вигляду застосовуваного електроліту:

- водний;
- неводний (апротоний).

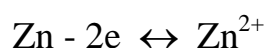
2. По матеріалу анода:

- цинковий;
- літійовий;
- інтеркалатний (сплави Li-Al, Li-Pb і ін.).

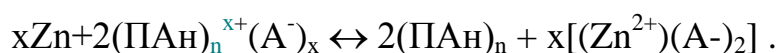
3. По способу конструкційного виконання катода.

- таблетковий (ПАН, спресований у таблетку);
- стрижневий (плівка ПАН на стрижню-струмопідводі);
- рулонний (плівка ПАН на згорнутому плоскому носії).

У джерелах з водним електролітом ПАН працює в розчині хлоридів або сульфатів, а анодом звичайно служить цинк. Для цієї системи струмоутворювана реакція записується у вигляді:



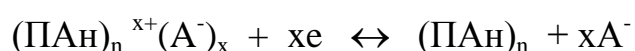
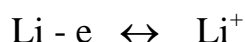
сумарна реакція



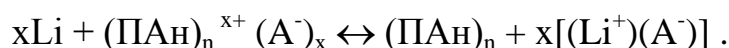
Максимальна ємність ПАН з електролітом ZnCl_2 приблизно $105 \text{ А} \cdot \text{год} \cdot \text{кг}^{-1}$, однак, з наближенням до цього значення знижується кулонівська ефективність через переокислювання ПАН і його деградації.

В апротонних середовищах ПАН дуже стабільний аж до високоокислюваного стану, тому що його редокс-перетворення при цьому не супроводжуються обміном протонами з розчином, але при

наявності навіть малих кількостей води починається деградація ПАН. В апротоному середовищі в системі Li/ПАН перетворення йдуть по такому ж механізму, як і у водних розчинах, тільки роль протонів виконують катіони літію, причому ніякі інші катіони (Na^+ , K^+) не дають подібного ефекту. Стабільність ПАН у неводних розчинах дозволяє використовувати його як катод у літієвих ХДС. Струмостворювача реакція тут має вигляд:



сумарна реакція



Поліанілінові акумулятори різних типорозмірів серійно випускаються фірмами Bridgestone Corporation і Seiko Instruments Incorporated з вересня 1987 р. Анодним матеріалом служить сплав Li-Al.

Характеристики цих акумуляторів приведені в табл.

3

Таблиця 3. Характеристики деяких поліанілінових акумуляторів

Найменування параметра	Характеристика		
Марка	AI2016	AI2032	AI920
Діаметр, мм	20	20	9
Висота, мм	1,6	3,2	2,0
Маса, г	1,7	2,6	0,1
Робоча напруга, В	3-2		
Номінальна ємність, мА·год	3	8	0,5
Робочий струм, мА	0,001-52	0,001-5	0,001-1
Ресурс у циклах (при глибині розряду 30%)	1000		
Термін служби, років	5		

Недоліком поліанілінових акумуляторів вважають високий саморозряд і малу габаритну ємність, а достоїнством - високу вагову ємність і здатність до тривалого повторення циклів заряд-розряд без істотного зниження кулонівської і енергетичної ефективності.

Зарядна і розрядна ємності макетів (відповідно Q_z і Q_p) визначаються у нормальних умовах при їхньому заряді постійним струмом (і) і розряді таким же струмом і оцінюються по рівняннях

$$Q_z = i \cdot t_z ; \quad Q_p = i \cdot t_p ,$$

де: t_z і t_p - час заряду і розряду макета.

Питомі характеристики ємності поліанілінового катоду оцінюються по відношенню

$$Q_{p,уд} = Q_{p,ср} / m,$$

де: $Q_{p,уд}$ - питома ємність; $Q_{p,ср}$ - розрядна ємність; m - маса катодного матеріалу.

Кулонівська ефективність роботи макету (K_k) оцінюється по відношенню:

$$K_k = (Q_p / Q_z) \cdot 100 \%$$

Енергетична ефективність роботи макета (K_e) оцінюється по відношенню:

$$K_e = (Q_p \cdot U_{ср,р} / Q_z \cdot U_{ср,з}) \cdot 100 \%$$

де: $U_{ср,з}$ і $U_{ср,р}$ - середні напруги заряду і розряду макета.

Спроба зарядити вторинний ХДС до напруги вище максимально припустимого (і відповідно, повідомити йому більш високий заряд) називається надзарядженням. Стійкість вторинних ХДС до надзарядження оцінюється за графіком залежності кулонівської або енергетичної ефективності від напруги заряду.

У зв'язку з особливостями властивостей поліанілінових акумуляторів їхнє застосування найбільш доцільне там, де потрібно велике число зарядно-розрядних циклів без істотного зменшення

розрядної ємності і де є можливість при заряді й у режимі, що чекає, подзаряда не допустити понадзарядження акумулятора. Не випадково комерціалізація таких елементів успішно усього удалася для роботи із сонячними батареями. Також перспективним може бути їхнє використання як джерело безперебійного живлення комп'ютерів або вимірювальних приладів, що стежать.

УСТАТКУВАННЯ, МАТЕРІАЛИ І РЕАКТИВИ

1. Потенціостат ПП-50-01
2. Програматор ПР-8
3. Самопис двукоординатний
4. Ячейка електрохімічна
5. Електрод графітовий (робочий) $d = 0,5$ мм; $l = 5$ мм
6. Електрод зі склографіту (допоміжний)
7. Електрод порівняння ЕВЛ-1 (хлорсрібний)
8. Склянка цинкова (у габаритах елемента "373")
9. Кулонометр мідний
10. Розчин $1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0,1\text{M C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$
11. Електроліт

ЛАБОРАТОРНІ ЗАВДАННЯ І МЕТОДИКА ЇХНЬОГО ВИКОНАННЯ

Завдання 1. Вивчити вплив тривалості електросинтезу на вихід по струму ПАН

Методика виконання

1. Підготувати до роботи робоче місце N 1 для чого:

- включити і прогріти 10 хв. потенціостат ПІ-50-01, програматор ПР-8, самопис;

- закріпити папір у самописі, перевірити пишучий прилад, виставити положення нуля;

- зважити робочий електрод і катод кулонометра;

- залити у ячейку робочий розчин, установити і підключити до потенціостату відповідно до схеми 1 (див. мал. 1 ДОДАТКА) електроди: робочий, допоміжний, порівняння.

2. Провести електрохімічний синтез поліаніліну:

- гальваностатично при густині струму $0,3 \text{ mA/cm}^2$ протягом 5...30 хв.;

- циклюванням, не виймаючи зразка з розчину, у діапазоні потенціалів від $-0,2$ до $+0,8 \text{ В}$ зі швидкістю $0,1 \text{ В/с}$ протягом 5 хв.;

- відключити кулонометр і зважити його катод;

- промити отриманий зразок із плівкою ПАН у дистильованій воді, змінюючи її 4 рази, а потім - допірувать у розчині 1 M HCl у діапазоні потенціалів від $-0,2$ до $+0,8 \text{ В}$ зі швидкістю $0,1 \text{ В/с}$ протягом 5 хв. Ця процедура зв'язана з необхідністю видалення анілінових мономерів із плівки ПАН, а також з можливістю часткового допірування плівки з кислого розчину.

- висушити зразок при $T = 95^\circ \text{C}$ у вакуумі протягом 1 год., або при $T = 120^\circ \text{C}$ протягом 8 год. Зважити зразок із плівкою ПАН.

- хід синтезу і допірування фіксувати самописом, результати експерименту записати в табл. 4.

Таблиця 4. Експериментальні дані

Час гальваностатичного синтезу, год.	Приріст ваги кулонометру, г.	Кількість електрики, мА·год	Приріст ваги електрода, г	Вихід ПАН по струму, %
0				

0.1				
0.25				
0.5				

Завдання 2. Вивчити вплив режиму експлуатації акумулятора на його характеристики

Методика виконання

1. Підготувати до роботи робоче місце N 2 для чого:

- помістити у цинкову склянку ізолюючу прокладку і сепаратор, установити в нього зразок із плівкою ПАН (відомої маси), залити робочий електроліт, загерметизувати збірку, приєднати елемент до потенціостату за схемою 2 (див. мал. 2 ДОДАТКА).

2. Провести тренувальний цикл макету акумулятора Zn/ПАН:

- зарядити макет струмом $j = 1 \text{ мА/см}^2$ до напруги $U = 1,45 \text{ В}$;
- розрядити макет тим же струмом до напруги $U = 0,8 \text{ В}$;
- зарядити макет струмом $j = 1 \text{ мА/см}^2$ до напруги $U = 1,45 \text{ В}$.
- розрядити макет тим же струмом до напруги $U = 0,8 \text{ В}$;

3. Провести зарядження і розрядження макета струмом $j = 2 \text{ мА/см}^2$ у діапазоні напруг згідно табл. 5. Хід заряду і розряду фіксувати самописом (або за показниками вольтметра), результати експерименту записати в табл. 5. Побудувати графік залежності $K_K - U_3$ і зробити висновок про вплив понадзарядження на характеристики акумулятора.

Таблиця 5. Експериментальні дані

Швидкість розгортки струму, $\text{мА/с}\cdot\text{м}^2$	Заряд		Розряд		Ємність розряду, $\text{мА}\cdot\text{год/г}$	Кулоновська ефективність, %
	$U_{\text{кін}}, \text{В}$	$t, \text{год}$	$U_{\text{кін}}, \text{В}$	$t, \text{год}$		
1	1,45		0,8			
2	1,45		Те ж			

те ж	1,6		"			
"	1,8		"			
"	2,0		"			

5. Зробити триразове циклювання макету, розряджаючи і заряджаючи його протягом 10 хв. струмом $j = 1 \text{ мА/см}^2$;

6. Розібрати макет акумулятору. Промити електрод із плівкою ПАн у дистильованій воді, висушити при $T = 95^\circ\text{C}$ у вакуумі протягом 1 год. або при $T = 120^\circ\text{C}$ протягом 8 год. Зважити зразок із плівкою ПАн.

7. За результатами роботи обчислити:

- вагу плівки ПАн;
- питому вагову ємність і енергію ПАн-електроду;
- кулонівську й енергетичну ефективність ПАн-електроду.

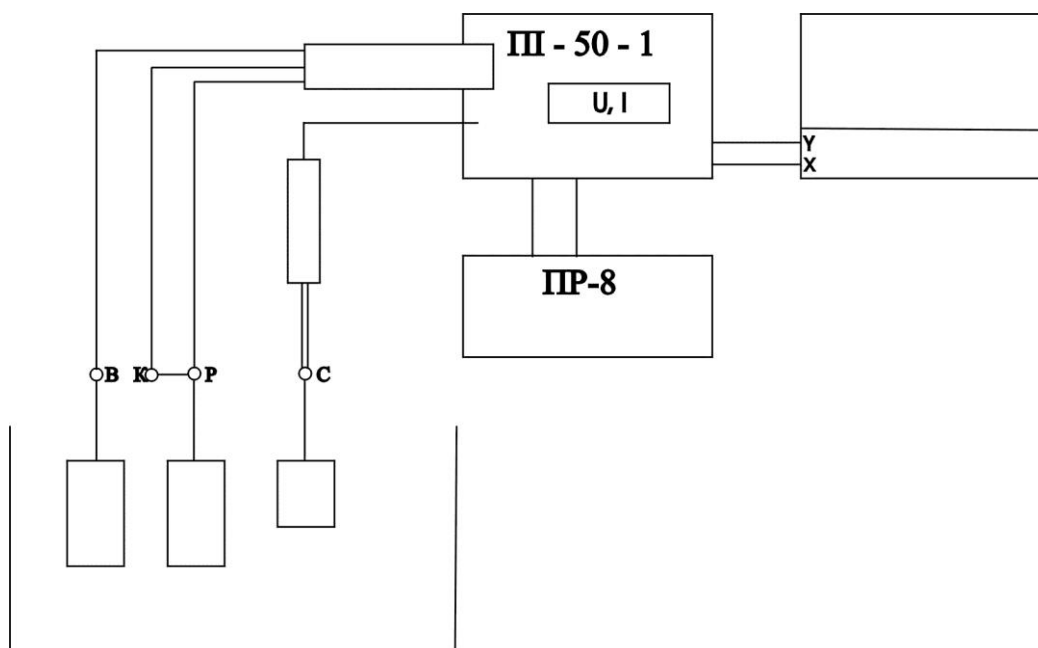


Рисунок 1 - Схема підключення ячейки і приладів для електросинтезу ПАН.

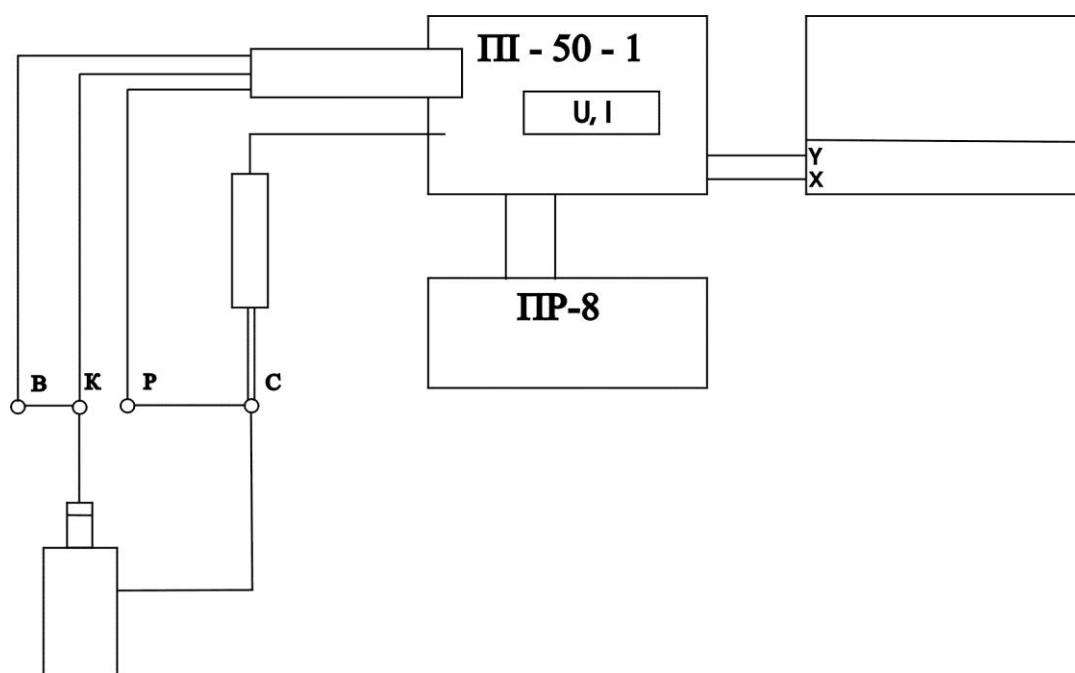


Рисунок 2 - Схема підключення макету акумулятора для проведення зарядно- розрядних іспитів.